

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

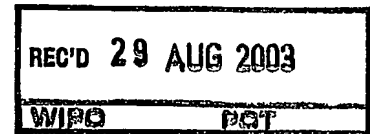
09.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月 9日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-200224
[ST. 10/C]: [JP2002-200224]



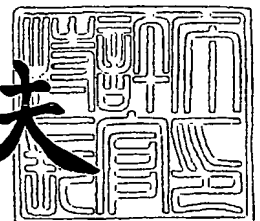
出 願 人
Applicant(s): 日本碍子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04118

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 53/34
B01J 23/02
B01J 32/00

【発明の名称】 触媒用担体及び触媒体

【請求項の数】 7

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 野田 直美

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 鈴木 純一

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒用担体及び触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスを主成分とするセラミックス基体と、その表面に配設されたプレコート層とを有する触媒用担体であって、

前記プレコート層が、酸化チタン (TiO_2) を30 (質量%) 以上含有することを特徴とする触媒用担体。

【請求項2】 前記 TiO_2 の少なくとも一部が、ルチル型 TiO_2 である請求項1に記載の触媒用担体。

【請求項3】 前記ルチル型 TiO_2 の、前記 TiO_2 に対する含有割合が、50 (質量%) 以上である請求項2に記載の触媒用担体。

【請求項4】 単位体積当たりの前記プレコート層の質量 (プレコート層の質量/触媒用担体の体積) が5~200 (g/リットル) である請求項1~3のいずれかに記載の触媒用担体。

【請求項5】 前記セラミックスが、コーージェライトである請求項1~4のいずれかに記載の触媒用担体。

【請求項6】 前記セラミックス基体が、ハニカム構造体である請求項1~5のいずれかに記載の触媒用担体。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の触媒用担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持した触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、触媒用担体及び触媒体に関し、更に詳しくは、担持したアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属による劣化を生じ難い触媒用担体、及び担持したアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属によって担体が劣化を生じ難い触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジンなどの普及に伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中の NO_x を効果的に

浄化できるNO_x吸蔵触媒が実用化された。NO_x吸蔵触媒に用いられるNO_x吸蔵成分としては、K、Na、Li、Cs等のアルカリ金属、Ba、Ca等のアルカリ土類金属、La、Y等の希土類等が知られており、特にBaはNO_x吸蔵触媒の実用化当初より広く使用されている。また、最近では、高温領域でのNO_x吸蔵能力に優れるKの添加が試みられつつある。

【0003】 ところで、NO_x吸蔵触媒は、通常、NO_x吸蔵成分を含む触媒層を、コーゼライトのような酸化物系セラミックス材料やFe-Cr-Al合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけLi、Na、K、Caに腐食され、劣化しやすいという問題がある。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されているコーゼライト担体は、アルカリ金属等と反応してクラックが発生する等の問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、担持したアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属による劣化を生じ難い触媒用担体、及び担持したアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属によって担体が劣化を生じ難い触媒体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の触媒用担体及び触媒体は、以下に示す通りである。

[1] セラミックスを主成分とするセラミックス基体と、その表面に配設されたプレコート層とを有する触媒用担体であって、前記プレコート層が、酸化チタン(TiO₂)を30(質量%)以上含有することを特徴とする触媒用担体。

[2] 前記TiO₂の少なくとも一部が、ルチル型TiO₂である[1]に記載の触媒用担体。

[3] 前記ルチル型TiO₂の、前記TiO₂に対する含有割合が、50(質量%)以上である[2]に記載の触媒用担体。

[4] 単位体積当たりの前記プレコート層の質量(プレコート層の質量／触媒用担体の体積)が5～200(g／リットル)である[1]～[3]のいずれか

に記載の触媒用担体。

[5] 前記セラミックスが、コージェライトである [1] ~ [4] のいずれかに記載の触媒用担体。

[6] 前記セラミックス基体が、ハニカム構造体である [1] ~ [5] のいずれかに記載の触媒用担体。

[7] [1] ~ [6] のいずれかに記載の触媒用担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持した触媒体。

【0006】 このように、本発明の触媒用担体は、セラミックス基体の表面に、酸化チタン (TiO_2) を 30 (質量%) 以上含有するプレコート層を配設したため、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したときに、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制できる。そのため、セラミックス基体が劣化し難くなる。そして、本発明の触媒体は、触媒用担体としてセラミックス基体の表面に、 TiO_2 を 30 (質量%) 以上含有するプレコート層を配設したものを使用し、それにアルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したため、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制でき、セラミックス基体が劣化し難くなる。

【0007】

【発明の実施の形態】 次に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0008】 本実施の形態の触媒用担体は、セラミックスを主成分とするセラミックス基体の表面に、酸化チタン (TiO_2) を 30 (質量%) 以上含有するプレコート層を配設した触媒用担体である。

【0009】 本実施の形態の触媒用担体は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したときに、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制することにより、セラミックス基体の劣化が抑制される。そのため、 TiO_2 の含有割合がプレコート層全体の質量に対して 3

0 (質量%) より小さいと、セラミックス基体との反応抑止効果が不十分となり、セラミックス基体が劣化し易くなるため好ましくない。

【0010】 プレコート層に含有される TiO_2 の割合は、好ましくは 70 (質量%) 以上、さらに好ましくは 90 (質量%) 以上、特に好ましくは 95 (質量%) 以上である。 TiO_2 の含有割合が高いほど、触媒がセラミックス基体と反応することをより抑制することができるため好ましい。95 (質量%) 以上であれば、触媒にアルカリ金属が多量に含まれる場合でも、好適に反応抑止効果を発現する。

【0011】 プレコート層に含有される TiO_2 は、ルチル型 TiO_2 、アナタース型 TiO_2 及び非晶質の TiO_2 が混在したものであってもよいが、少なくとも一部がルチル型 TiO_2 であることが好ましい。そして、その割合としては、 TiO_2 全体に対して 50 (質量%) 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 70 (質量%) であり、特に好ましいのは 90 (質量%) 以上である。ルチル型 TiO_2 はアナタース型 TiO_2 と比較すると、緻密なプレコート膜を形成し易いため、効果的にアルカリ金属等とセラミックス基体との反応を抑止することができる。また、一般に比表面積が小さいため、耐熱性が高い。

【0012】 ルチル型 TiO_2 (粉末) と非晶質の TiO_2 とが混在した場合には、非晶質の TiO_2 がバインダーの役割をして、ルチル型 TiO_2 (粉末) の粒子間をつなぐことにより、緻密化するため好ましい。

【0013】 また、アナタース型 TiO_2 は、高温でルチル型 TiO_2 に相転移するため、原料にアナタース型 TiO_2 を含有させておき、熱処理によりルチル型 TiO_2 に相転移させることにより、ルチル型 TiO_2 を所定量含有するプレコート層を形成してもよい。

【0014】 プレコート層は、複数層から構成され、各層に異なる結晶構造の TiO_2 を配してもよい。例えば、2層構造である場合、セラミックス基体側の層には主としてルチル型 TiO_2 、且つ触媒を担持する側の層には主としてアナタース型 TiO_2 を配するのも、好適な実施形態の一つである。

【0015】 プレコート層に含有される TiO_2 は、その原料が、 TiO_2 粉末等の Ti を含有する粉末、 Ti を含む溶液 (熱処理によって分解し、 TiO_2 が

生成し、 TiO_2 以外の成分が残存しないものが好ましい) 及び TiO_2 ゾルからなる群から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。そして、 TiO_2 を使用する場合には、その TiO_2 の製造方法は、一般に工業的に実施されている、塩素法または硫酸法のいずれであってもよいが、塩素法が高純度の TiO_2 を得られるため好ましい(硫酸法では硫酸痕が残存する)。

【0016】 プレコート層に含有される TiO_2 の原料として、 TiO_2 粉末を使用する場合には、有機及び／または無機バインダーと併用することが好ましい。有機バインダーは熱処理後に TiO_2 以外の痕跡を残さない点で好ましく、無機バインダーは粒子間をつないでプレコート層を緻密化させる作用がある点で好ましい。特に、無機バインダーとして TiO_2 ゾルを用いることにより、プレコート層中の TiO_2 分率を高めることができる。

【0017】 更に、 TiO_2 粉末を使用する場合には、 TiO_2 粉末の平均粒子径が $3(\mu m)$ 以下が好ましく、より好ましくは $1(\mu m)$ 以下、更に好ましくは $0.5(\mu m)$ 以下である。 $3(\mu m)$ を超えるとプレコート層の緻密性が不十分となる。 $0.5(\mu m)$ とすると、無機バインダー等を使用しなくても十分な緻密性が得られる。また、 TiO_2 粉末のBET比表面積は $60(m^2/g)$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは、 $30(m^2/g)$ 以下である。 $60(m^2/g)$ を超えると、耐食性に劣る場合がある。

【0018】 プレコート層に含有される TiO_2 の原料として、 TiO_2 ゾルを使用する場合には、 TiO_2 ゾルがプレコートに適した粘性を有し且つ粒子が小さいので、緻密なプレコート層を成形し易いというメリットを享受できる。また、これを他の無機バインダーや有機バインダーと併用することも好ましい。また、プレコート層に含有される TiO_2 の原料として、 Ti を含む溶液を使用した場合には、セラミックス基体にウォッシュコートしたときに、開気孔の細部まで浸透する一方、一回のプレコート作業でプレコートできる量が少なくなることがある。そのため、 Ti を含む溶液に TiO_2 粉末や TiO_2 ゾルを混合することが好ましい。

【0019】 TiO_2 粉末等の粉末原料に TiO_2 ゾルを併用(混合)する場合、 TiO_2 ゾルの配合量は、 TiO_2 ゾル中の TiO_2 の量が、粉末原料100質

量部に対して、0.5～50質量部であることが好ましい。更に好ましくは1～40質量部、特に好ましくは5～30質量部である。0.5質量部未満では、添加効果が少なくなることがあり、50質量部を超えると乾燥や熱処理による体積収縮が大きくなるため、プレコート層がひび割れやすくなることがある。この場合、調湿乾燥など、複雑且つ時間のかかる手法が必要となる。5～30質量部であれば、高い効果を維持しつつ、通常の手法での乾燥・熱処理が保たれる。

【0020】 プレコート層に含有されるTiO₂以外の成分としては、Si、Al、Zr、Ce、P、W、Mg及びFeからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含む物質が好ましい。これらは、単独酸化物やTiを含まない複合酸化物等のTi化合物とは独立した化合物として存在してもよいし、Tiとの複合酸化物として存在してもよい。また、Tiとの複合酸化物と、単独酸化物等との混合物であってもよい。例えば、Al₂O₃を含有すると、Al₂O₃の特性である耐食性を触媒用担体に付与することができる。また、Tiとの複合酸化物を形成する場合には、新たな有効な特性を発現する可能性もある。コート時には互いに別個の化合物を混合等して用い、後の熱処理工程で複合酸化物を生成させる方法も、緻密なプレコート層が得られて好ましい。

【0021】 プレコート層に含有されるTiO₂以外の成分の原料形態としては、粉末及び溶液を使用することができる。Al₂O₃、SiO₂及びZrO₂等のゾルとして使用可能な原料については、ゾルを使用することが好ましい。適度な粘性と熱処理後の緻密性を有するためである。

【0022】 プレコート層に含有されるTiO₂以外の成分は、一つの層内に混在していてもよいし、プレコート層が複数層から構成される場合には、異なる層に分配されていてもよい。異なる層に分配される場合には、一つの層に一つの成分がそれぞれ含まれていてもよいし、一つの層に複数の成分がそれぞれ含まれていてもよいが、各成分の特性が各層毎にそれぞれ有効に発現されるように構成することが好ましい。

【0023】 プレコート層中のアルカリ金属の合計の含有割合が、プレコート層に対して、0.1（質量％）以下であることが好ましく、更に好ましくは、0.01（質量％）以下である。0.1（質量％）を超えると、耐食性に劣る場合

がある。

【0024】 プレコート層は、触媒用担体の単位体積当たりの質量（プレコート層の質量／触媒用担体の体積）が5～200（g／リットル）であることが好ましい。更に好ましくは、20～150（g／リットル）、特に好ましくは、60～100（g／リットル）である。5（g／リットル）未満であると、プレコート効果が不十分であることがあり、200（g／リットル）を超えると上に重ねて触媒をウォッシュコートする際に目詰まりの問題を生じることがある。60～100（g／リットル）とすると、セラミックス基体が気孔率30%を超える多孔質であっても十分にプレコート層が形成され、且つプレコートによる圧力損失増大及び熱容量増加が許容範囲に抑えられる。

【0025】 本実施の形態の触媒用担体に用いられるセラミックス基体の形状は、特に限定されず、モノリスハニカム、ペレット、ビーズ、リング等、何れの形状の担体を用いた場合にも前述のような劣化抑止効果が得られるが、中でも、薄い隔壁で仕切られた多数の貫通孔（セル）で構成されるハニカム形状のセラミックス基体（ハニカム状基体）を用いた場合に、最も効果が大きい。

【0026】 ハニカム状基体の材質としては、コーゼライト、ムライト、アルミナ、炭化珪素等のセラミックス質のもの、Fe-Cr-Al合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフォイル型の金属質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造に成形したもの等に、好適に適用できるが、中でもLi、Na、K、Caと反応しやすいコーゼライトからなる担体を用いた場合に、最も劣化抑止効果が大きい。基体が多孔質の場合には、プレコート材はセル壁表面上にプレコート層を形成するのみならず、基体の開気孔内にも入るが、アルカリ金属等と基体との反応抑止効果に何ら悪影響を与えるものではなく、逆に基体を緻密化させて一層効果を高める場合もある。

【0027】 ハニカム状基体の貫通孔形状（セル形状）は、円形、多角形、コルゲート型等の任意の形状でよい。また、ハニカム状基体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものでよい。

【0028】 ハニカム状基体のセル密度も特に限定されないが、6～1500（セル／平方インチ）（0.9～233セル／cm²）の範囲のセル密度である

ことが、触媒用担体に使用するセラミックス基体としては好ましい。また、隔壁の厚さは、 $20 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。特に、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の薄壁の場合、担持される触媒からハニカム状基体の壁厚の中心までアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の拡散が容易であるため、本発明の必要性が高く、劣化抑止効果も大きい。

【0029】 本実施の形態の触媒用担体は、所定のTi含有原料をセラミックス基体にウォッシュコートし、乾燥させてプレコート層を形成（固定化）することにより得られるが、このときの乾燥温度は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で十分に固定化され、後に触媒スラリーをウォッシュコートする際に、一旦担持したプレコート材がスラリーに溶出する懸念がない場合には、乾燥のみとすることもできるが、プレコート層の固定化をより確実にするために、乾燥の後、 $600 \sim 1450^\circ\text{C}$ で固定化のための熱処理を行うことが好ましい。熱処理温度は更に好ましくは、 $700 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは、 $900 \sim 1350^\circ\text{C}$ である。 600°C 未満であると、固定化が不十分となり、 1450°C を超えると母材（セラミックス基体）が溶損することがある。 $900 \sim 1350^\circ\text{C}$ であれば、プレコート層が良好に固定化され、且つ経済効率もよい。

【0030】 本発明の触媒体の実施の形態は、上述した実施の形態の触媒用担体に、 NO_x 吸蔵触媒である、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、またはそのいずれかを含有する触媒を担持したものである。このように、触媒用担体としてセラミックス基体の表面に、 TiO_2 を30（質量％）以上含有するプレコート層を配設したものを使用し、その担体にアルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したため、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制できる。そのため、セラミックス基体が劣化し難い触媒体となる。

【0031】 本実施の形態の触媒体に使用する触媒に少なくともアルカリ金属を含有する場合、アルカリ金属（元素ベース）が2（質量％）以上含有される場合に効果的であり、10（質量％）以上で顕著な効果が得られる。

【0032】

【実施例】

<コート液A1～A4調合>

市販の酸化チタン粉末（塩素法、ルチル型、平均粒子径：0.6 μm 、BET比表面積：6 m²/g）に市販の α アルミナ微粉末を添加し、有機バインダー（アニオン系水溶性高分子）及び水分を添加してポットミルにて湿式混合し、コート液A1～A4を調製した。酸化チタン粉末、 α アルミナ粉末及び有機バインダーの配合割合は、質量比で、酸化チタン粉末（40）： α アルミナ粉末（60）：有機バインダー（2）で水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加し、コート液A1を調製した。更に酸化チタン粉末、 α アルミナ粉末及び有機バインダーの配合割合を、質量比で、酸化チタン粉末（70）： α アルミナ粉末（30）：有機バインダー（2）に調製したコート液A2、酸化チタン粉末（100）：有機バインダー（2）に調製したコート液A3、及び酸化チタン粉末（20）： α アルミナ粉末（80）：有機バインダー（2）に調製したコート液A4、をそれぞれ調製した。

【0033】

<コート液B1～B3調合>

市販の酸化チタン粉末（塩素法、ルチル型、平均粒子径：0.6 μm 、BET比表面積：6 m²/g）に市販のチタニアゾル（石原産業（株）、商品名：STS01）、及び水分を添加してポットミルにて湿式混合しコート液B1、B2及びコート液B3を調製した。酸化チタン粉末とチタニアゾルの配合割合が質量比で、酸化チタン粉末（100）：チタニアゾル（TiO₂換算、10）をコート液B1、酸化チタン粉末（100）：チタニアゾル（TiO₂換算、20）をコート液B2、酸化チタン粉末（100）：チタニアゾル（TiO₂換算、40）をコート液B3とし、水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

【0034】

<コート液C調合>

市販の酸化チタン粉末（硫酸法、アナターズ型、平均粒子径：0.15 μm 、BET比表面積：11 m²/g）に、有機バインダー（アニオン系水溶性高分子）及び水分を添加して、ポットミルにて湿式混合しコート液Cを調製した。酸化

チタン粉末と有機バインダーの配合割合は質量比で、酸化チタン粉末（100）：有機バインダー（2）で水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

【0035】

<コート液D1～D2調合>

市販の酸化チタン粉末2種（塩素法、ルチル型、平均粒子径：0.6 μm 、BET比表面積：6 m^2/g 、及び、硫酸法、アナタース型、平均粒子径：0.15 μm 、BET比表面積：11 m^2/g ）に有機バインダー及び水分を添加して、ポットミルにて湿式粉碎しコート液D1及びD2を調製した。配合割合は質量比で、ルチル型酸化チタン粉末：アナタース型酸化チタン粉末：有機バインダー＝70：30：2の液をコート液D1、50：50：2の液をコート液D2とし、水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

【0036】

<コート液E調合>

市販の酸化チタン粉末（硫酸法、ルチル型、平均粒子径：0.2 μm 、BET比表面積：10 m^2/g ）に有機バインダー（アニオン系水溶性高分子）及び水分を添加して、ポットミルにて湿式粉碎した。酸化チタン粉末と有機バインダーの配合割合は質量比で、酸化チタン粉末（100）：有機バインダー（2）とし、水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

【0037】

<コート液F調合>

アルミナ粉末、酸化チタン粉末、カオリン粉末（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、及びマグネサイト粉末（ MgCO_3 ）を混合し、水分を添加してポットミルにて湿式粉碎し、コート液Fを調製した。配合割合は、質量比で、アルミナ粉末（40）：酸化チタン粉末（45）：カオリン粉末（5）：マグネサイト粉末（10）とし、水分量は後にハニカム担体にウォッシュコートしやすい粘性となるよう適宜添加した。

【0038】

＜NO_x吸蔵触媒担持用スラリーの調製＞

市販の γ -Al₂O₃粉末（比表面積：200m²/g）を、(NH₃)₂Pt(N₂O₂)₂水溶液とKNO₃水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間混合攪拌した後、乾燥、粉碎し、電気炉にて600℃で3時間焼成した。こうして得られた(Pt+K)-プレドーパ γ -Al₂O₃粉末に、市販のアルミナゾルと水分を添加して、再度ポットミルで湿式粉碎しウォッシュコート用スラリーを調製した。 γ -Al₂O₃とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、NO_x吸蔵触媒担持量が150g/リットル（ハニカム単位体積当り）である場合に、Ptが30g/cft（1.06g/リットル）（ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの質量）、Kが20（g/リットル）（ハニカム単位体積当り、K元素ベースの質量）となるよう、混合浸漬の段階で調整した。アルミナゾルの添加量は、その固形分が、Al₂O₃換算で全Al₂O₃の10（質量%）となる量とし、水分については担持し易い粘性となるよう適宜添加した。

【0039】

＜サンプル調製＞

＜実施例1＞

先ず、コーゼライトハニカム担体（隔壁厚：6mil（0.15mm）、セル密度：400cps（62セル/cm²）、気孔率30%）を、コート液A1に浸漬した。セル内の過剰なコート液を圧縮エアーで吹き払った後、担体を乾燥した。担持量は焼成後に70（g/リットル）（ハニカム単位体積当り）となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望量に到達しない場合は、到達するまで、浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られた担持乾燥体を電気炉にて950℃で1時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前述のNO_x吸蔵触媒担持用スラリー（以下、「NO_x吸蔵触媒スラリー」と称する）を担持して乾燥する工程を、NO_x吸蔵触媒担持量が焼成後に150（g/リットル）に到達するまで必要に応じて繰り返した。その後、再度電気炉にて600℃で1時間焼成し、NO_x吸蔵触媒担体1を得た（実施例1）。

【0040】

<実施例 2、3>

コート液 A 1 に代えてコート液 A 2 又は A 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして NO_x 吸蔵触媒担体 2 a (コート液 A 2) 及び 2 b (コート液 A 3) を得た (実施例 2、3)。

【0041】

<実施例 4、5、6>

コート液 A 1 に代えてコート液 B 1、B 2 又は B 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして NO_x 吸蔵触媒担体 3 a (コート液 B 1) 及び 3 b (コート液 B 2) 及び 3 c (コート液 B 3) を得た (実施例 4、5、6)。

【0042】

<実施例 7、8、9>

コート液 A 3 を所望量コートした後の焼成温度を 700℃、1100℃又は 1300℃にした以外は実施例 1 と同様にして NO_x 吸蔵触媒担体 4 a (700℃)、4 b (1100℃) 及び 4 c (1300℃) を得た (実施例 7、8、9)。

【0043】

<実施例 10、11>

コート液 A 3 のコート量を 45 g/リットル (ハニカム単位体積当り)、及び 120 g/リットルにした以外は実施例 1 と同様にして NO_x 吸蔵触媒担体 5 a (45 g/リットル) 及び 5 b (120 g/リットル) を得た (実施例 10、11)。

【0044】

<実施例 12>

コート液 A 1 に代えてコート液 C を用い、焼成温度を 700℃とした以外は実施例 1 と同様にして NO_x 吸蔵触媒担体 6 を得た (実施例 12)。

【0045】

<実施例 13、14>

コート液 A 1 に代えてコート液 C を用い、焼成温度を 950℃又は 1100℃で焼成した以外は実施例 1 と同様にして NO_x 吸蔵触媒担体 7 a (950℃) 及

び7b (1100℃) を得た (実施例13、14)。

【0046】

<実施例15、16>

コート液A1に代えてコート液D1又はD2を用いた以外は実施例1と同様にしてNO_x吸蔵触媒用担体8a (D1) 及び8b (D2) を得た (実施例15、16)。

【0047】

<実施例17>

コート液A1に代えてコート液Eを用いた以外は実施例1と同様にしてNO_x吸蔵触媒担体9を得た (実施例17)。

【0048】

<実施例18>

コーゼライトハニカム担体をコーティング材Fに浸漬して担持し、焼成後の担持量が70g/リットルとなるよう調整し、1380℃で1時間焼成した以外は実施例1と同様にしてNO_x吸蔵触媒担体10を得た (実施例18)。

【0049】

<比較例1>

実施例1で用いた同じコーゼライトハニカム担体に、NO_x吸蔵触媒スラリーを担持して乾燥する工程を、NO_x吸蔵触媒担持量が150g/リットルとなるまで繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体11を得た (比較例1)。

【0050】

<比較例2>

コート液A1に代えてコート液A4を用いた以外は実施例1と同様にしてNO_x吸蔵触媒体12を得た (比較例2)。

【0051】

<耐久試験>

前述のようにして得たNO_x吸蔵触媒体 (実施例1～18及び比較例1、2) を電気炉にて、水分10%を共存させながら、850℃で30時間加速耐久試験

に供した。又参考例として何も担持しないコーゼライト担体を、同時に加速耐久試験に供した。

【0052】

＜触媒体（セラミックス基体）劣化抑止効果評価＞

NO_x吸蔵触媒体1～10及び比較例であるNO_x吸蔵触媒体11、12について、外観観察及び電子顕微鏡による微構造観察にて、耐久試験後の担体クラック発生の有無、多少を調査した。なお、クラック発生状況（程度）については、クラックの発生が全く認められなかったものを0とし、実用上問題のあるような大きなクラックが発生したものを10として、クラックの発生程度を11段階で評価した。更に初期及び耐久試験後の抗折強度を測定し、抗折強度低下率を比較検討した。抗折強度試験には、抗折強度試験機を使用した。測定条件は、3点曲げ、スパン35mm、試料形状：8セル（幅）×5セル（高さ）×50mm（長さL）とした。結果を表1に示す。

【0053】 抗折強度低下率は下記の式により求めた。

$$\text{抗折強度低下率（\%）} = \left(\frac{\text{（初期抗折強度値－耐久試験後抗折強度値）}}{\text{初期抗折強度値}} \right) \times 100$$

$$\text{抗折強度値（kgf/mm}^2\text{）} = \left(\frac{1.5 \times W \times L}{B \times H \times H} \right)$$

W：荷重（kg）、L：スパン（mm）、B：ハニカム幅（mm）、H：ハニカム高さ（mm）。

【0054】 実施例1～18、比較例1、2及び参考例の評価結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

	クラック発生程度	抗折強度低下率 (%)
実施例 1	5	50
実施例 2	2	31
実施例 3	1	18
実施例 4	1	11
実施例 5	1	5
実施例 6	2	15
実施例 7	3	33
実施例 8	1	20
実施例 9	1	18
実施例 10	4	39
実施例 11	1	16
実施例 12	5	53
実施例 13	4	45
実施例 14	4	40
実施例 15	3	31
実施例 16	4	45
実施例 17	2	23
実施例 18	4	35
比較例 1	9	72
比較例 2	8	68
参考例	0	0

【0056】 表1より、プレコート層が、酸化チタン (TiO_2) を30 (質量%) 以上含有することにより、クラック発生及び強度低下を抑制することがで

きることがわかる。また、ルチル型 TiO_2 を含有すると、よりクラック発生及び強度低下を抑制することができることがわかる。

【0057】

【発明の効果】 上述したように、本発明の触媒用担体によれば、セラミックス基体の表面に、酸化チタン (TiO_2) を 30 (質量%) 以上含有するプレコート層を配設したため、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したときに、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制できる。そのため、セラミックス基体が劣化し難くなる。そして、本発明の触媒体は、触媒用担体としてセラミックス基体の表面に、 TiO_2 を 30 (質量%) 以上含有するプレコート層を配設したものを使用し、それにアルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持したため、これらの触媒がセラミックス基体と反応することを抑制でき、セラミックス基体が劣化し難くなる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 担持したアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属による劣化を生じ難い触媒用担体、及び担持したアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属によって担体が劣化を生じ難い触媒体を提供する。

【解決手段】 セラミックスを主成分とするセラミックス基体と、その表面に配設されるプレコート層とを有する触媒用担体であって、プレコート層が、酸化チタン (TiO_2) を 30 (質量%) 以上含有する触媒用担体。そして、このような触媒用担体に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、又はそのいずれかを含有する触媒を担持した触媒体。

【選択図】 なし

特願 2002-200224

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名

日本碍子株式会社